Versuche über Speiskobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Georg Vollhardt

aus Gross-Gerau, Grossherzogthum Hessen.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Versuche über Speiskobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Georg Vollhardt

aus Gross-Gerau, Grossherzogthum Hessen.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Vorliegende Arbeit wurde teils im Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften, teils im Laboratorium des mineralogischen Instituts auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. P. Groth, ausgeführt. Demselben bin ich für die vielfache liebenswürdige Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.

Zu gleicher Zeit sei es mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Rose, für den Rat, den er mir zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0056

Für Speiskobalt und den davon nicht zu trennenden Chloanthit ist von mehreren Mineralogen z. B. von G. Rose und von Dana die Formel RAs_2 angenommen worden, obgleich die Analysen nur zum kleineren Teil auf diese Formel führen. Die Schwankungen aber, die dieses Mineral in seiner Zusammensetzung zeigt, veranlasste Herrn Professor Rammelsberg für Speiskobalt die Formel RmAsn aufzustellen und anzunehmen, dass derselbe aus einer isomorphen Mischung der Metalle R(Co,Fe,Ni) mit Arsen bestehe.

Mit der Entdeckung pentagonal-hemiedrischer Formen an Krystallen von Speiskobalt, sowie durch den Nachweis eines gleichen thermoelektrischen Verhaltens wie Pyrit und Glanzkobalt durch Herrn Professor Groth, wurde der Speiskobalt in nähere Beziehung zum Pyrit gebracht, und auf Grund dieser Thatsachen schloss Herr Professor Groth weiter, dass dem Speiskobalt die Formel RAs_2 zukommen müsse.

Zur Erklärung der Abweichungen, die so viele Analysen von dieser Zusammensetzung ergaben, nahm Herr Professor Groth an, dass dieselben durch verunreinigende Beimengungen bedingt seien. Zu denjenigen Analysen, welche weniger Arsen lieferten als dem Verhältnis RAs_2 entsprach, sollte solches Material verwandt worden sein, welches RAs enthielt, und die andern Arsen reicheren Varietäten sollten durch

RAs_3 verunreinigt gewesen sein. Gestützt wurde diese Ansicht noch dadurch, dass Arsenniekel oft makroskopisch mit Chloanthit gemengt sich findet, von dem er jedoch wegen seiner roten Farbe gut unterschieden werden kann. Die entsprechende Beimengung Co As ist natürlich ebensogut bei Speiskobalt möglich. Nicht mehr mit blossem Auge aber dürfte eine solche Beimengung zu unterscheiden sein, wenn sie in sehr feiner Verteilung die Grundmasse des RAs_2 durchsetzt.

Tesseralkies ist zwar bis jetzt noch nicht mit Speiskobalt vergesellschaftet gefunden worden, jedoch ist eine solche Beimengung ebensogut möglich wie die des RAs. Auch kann angenommen werden, dass der Mehrgehalt an Arsen, den viele Analysen über das Verhältnis RAs_2 liefern, durch beigemengtes metallisches Arsen hervorgebracht wird, zumal da Speiskobalt oft von metallischem Arsen begleitet wird.

Dieser Anschauung ist Rammelsberg entgegen getreten. Aus dem Vorkommen pentagonal-hemiëdrischer Formen an Krystallen von Speiskobalt, sowie aus der Thatsache, dass sie sich wie Pyrit und Glanzkobalt gegen Cu entweder thermoelektrisch positiv oder negativ verhalten, gehe nur hervor, dass die Krystalle isomorph seien, es könne aber hieraus noch nicht der Schluss gezogen werden, dass ihnen eine analoge Molekularconstitution zukomme. Weiter weist Rammelsberg die Annahme zurück, dass die Abweichungen vieler Analysen von der Formel RAs_2 von verunreinigenden Beimengungen herrühren könnten. Eine so weitgehende Verunreinigung, wie sie in diesem Falle selbst bei gut krystallisiertem Material angenommen werden müsste, sei nicht zulässig, dieselbe würde bei mehreren krystallisierten Varietäten oft über 50 % betragen.

Nach dem Erscheinen dieser Arbeit untersuchte Herr Bodewig im mineralogischen Institut zu Strassburg die in Frage kommenden Varietäten auf ihre Homogenität und fand,

dass selbst die schönsten Krystalle von Schneeberg und Richelsdorf aus alternierenden Schichten verschiedener Löslichkeit aufgebaut waren. Ein angeschliffener und polierter Querschnitt solcher Krystalle, nur kurze Zeit mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zeigt einen zonalen Aufbau von Schichten, die den Aussenflächen parallel sind und abwechselnd stark und weniger leicht angegriffen werden. In gleicher Weise wirkt chlorsaures Kali mit verdünnter Salzsäure versetzt. Bei längerer Einwirkung des Lösungsmittels konnte man die leichter löslichen Schichten in tiefe Rinnen verwandeln. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure blieben die angeschliffenen Flächen scheinbar unverändert.

Damit war nun die Inhomogenität derjenigen Vorkommnisse, auf welche sich Rammelsberg in seinem Aufsatze besonders gestützt hatte, nachgewiesen, und war es natürlich wünschenswerth nähere Untersuchungen hierüber anzustellen und zu prüfen, wodurch diese Erscheinung hervorgebracht wird. Beruhte dieses Verhalten der Krystalle gegen Lösungsmittel etwa auf einer verschiedenen Dichte eines sonst gleich zusammengesetzten Materials, oder waren es verschiedene Substanzen von verschiedener Zusammensetzung und Löslichkeit, welche nur mechanisch mit einander gemengt waren?

Die sehr verschiedene Löslichkeit der einzelnen Schichten, und die grosse Menge der verunreinigenden Beimengungen liessen erwarten, dass durch Behandeln einer grösseren Menge sehr fein gepulverter Krystalle mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali die einzelnen Körper doch so weit zu trennen seien, dass man aus dem Resultat der Analyse des unzersetzten und des mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gereinigten Materials einen Schluss auf die Zusammensetzung der einzelnen Arsenverbindungen machen könne.

Hatte das eben mitgeteilte Verhalten inhomogener Krystalle gegen Lösungsmittel wirklich darin seinen Grund, dass

mehrere Arsenverbindungen neben einander existierten, so musste die Analyse des ursprünglichen Materials einen andern Arsengehalt liefern als der Rest. Aus dem Atomverhältnis das sich aus jeder Analyse berechnen liess, konnte man alsdann auf die Körper schliessen, welche mit einander gemengt waren.

Da nun Herr Bodewig an einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung verhindert war, so forderte Herr Professor Groth mich auf, diese Arbeit zu übernehmen, und habe ich denn bereits in Strassburg im mineralogischen Institut des Genannten im Jahre 1881 eine Reihe von Versuchen hierüber ausgeführt. Dieselben wurden jedoch damals unterbrochen, da sich ergab, dass der dabei eingeschlagene Weg zu keinem sicheren Resultate führen konnte. Im October vorigen Jahres habe ich jedoch die Arbeit von Neuem aufgenommen und hatte Herr Professor Rose die Güte, mich auf die in meiner ersten Arbeit sich zeigenden Unsicherheiten aufmerksam zu machen.

Um nämlich die leichter löslichen Substanzen von den schwerer angreifbaren Schichten möglichst zu trennen, behandelte ich damals eine grosse Menge fein pulverisierter Substanz in einem kleinen, gewogenen Becherglase auf dem Wasserbade mit chlorsaurem Kalium und verdünnter Salzsäure, bis ein genügender Teil sich gelöst hatte. Der Rest wurde in derselben Weise behandelt und das Ganze durch fraktioniertes Lösen in mehrere Portionen geteilt, endlich von diesen die erste und letzte, oder wenn nötig eine der mittleren analysiert. Das Gewicht der gelösten Substanz liess sich bestimmen durch Wägen der gut ausgewaschenen und bei 110° getrockneten, im Becherglase restierenden Menge. Aus der Differenz dieser Wägung und der der Digestion vorausgehenden Gewichtsbestimmung konnte die Menge Substanz ermittelt werden, welche in Lösung gegangen war. Da jedoch auf diese Weise das Gewicht der einzelnen Por-

tionen nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden konnte, wahrscheinlich in Folge von abgeschiedenem basischem Wismuthsalz, so wurde zur Berechnung der Analysen nicht die direkt gefundene Menge der in Lösung gegangenen Substanz benutzt, sondern die Summe der nach dem Gange der Analyse erhaltenen Elemente, welche in einzelnen Fällen fast genau mit der direkt gefundenen Zahl übereinstimmte. Das im Becherglas nach dem Auswaschen und Trocknen zurückbleibende Erz hatte zwar immer ein metallisches Ansehen, jedoch blieb dasselbe nicht immer als staubiges Pulver zurück, sondern war öfters zu einem Kuchen zusammengebacken. Konnte dieses Verhalten nun daher rühren, dass etwas basisches Salz darin zurückgeblieben war, so konnte es aber auch dadurch bedingt sein, dass eine geringe Oxydation beim Verdampfen des Wassers im Trockenkasten stattfand. Eine Oxydation des feuchten Erzes bei Gegenwart von Luft scheint um so eher die Ursache gewesen zu sein, als bei Schlämmversuchen die mit unausgekochtem Brunnenwasser ausgeführt wurden, sich ergab, dass das feuchte Erz in kurzer Zeit merkliche Veränderungen erleidet. Um nun diesem Uebelstande zu entgehen, riet mir Herr Dr. v. Pechmann nach dem Auswaschen des Erzes mit Wasser zuerst mit Alkohol und dann mit Aether zu digerieren.

Bei den neuen Versuchen wurde eine grössere Menge des fein-pulverisierten Erzes dreimal mit verdünnter Salzsäure, von der nachgewiesen wurde, dass sie arsensaures Wismuth und Eisen mit Leichtigkeit zu lösen im Stande war, (100 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,215 mit Wasser auf etwa 1000 ccm verdünnt) und etwas chlosaurem Kalium auf dem Wasserbade behandelt. In den Tiegel wurden jedesmal etwa 50 ccm obiger Salzsäure gegeben, und es blieb derselbe alsdann ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das in Lösung gegangene Erz wurde mit dem auf der Flüssigkeit schwimmenden Erzpulver in einem Becherglas

gesammelt. Hierauf wurde der ungelöste Rückstand 4 mal mit obiger, aber erwärmter Salzsäure ausgelaugt und dann so oft mit destilliertem, ausgekochtem, heissem Wasser behandelt, bis kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. 4 mal digerierte ich alsdann mit absolutem Alkohol und dann ebenso oft mit Aether. Nachdem der im Erz zurückgebliebene Aether auf dem Wasserbade abgedampft war, sah der Rückstand hell, metallisch glänzend aus und fiel als staubiges Pulver in sich zusammen beim Berühren mit einem Glasstabe. Wurde nun von dem ursprünglichen Erzpulver, eine für mehrere Analysen ausreichende Menge reserviert so konnte man aus dem Resultate der Analyse derselben unp der Analyse des gereinigten Erzpulvers auf die Substanzen schliessen, die mit einander gemengt waren.

Nach meinem früheren Verfahren erhielt ich keinen genaueren Anhaltspunkt zur Berechnung der Analysen, ausserdem konnte eine Ungenauigkeit im Resultat noch dadurch entstehen, dass, um das beim Abgiessen des Lösungsmittels möglicherweise mit übergerissene Erzpulver zu lösen, eingedampft werden musste, wodurch sich zunächst der Säuregehalt immer mehr steigerte, und dadurch ein Verlust an Arsen entstehen konnte. Ein Arsen-Verlust war um so wahrscheinlicher, als alle von mir analysierten Chloanthite auch Eisen enthielten; und bekanntlich beruht ja ein Verfahren der Arsenbestimmung aus einer Lösung, in der das Arsen als arsensaures Salz vorhanden ist, darauf, dass man die mit Salzsäure und Ferrochlorid versetzte Lösung des arsensauren Salzes aus einem Rundkolben destilliert. Obgleich immer zur Verhütung eines Arsenverlustes vor dem Eindampfen etwas ClO_3K zugegeben wurde, so hatte ich doch kein Kriterium dafür, dass immer ein Ueberschuss von diesem Salz vorhanden war, und ein Verlust konnte dann noch um so grösser werden, je mehr Eisen die Verbindung enthielt.

Bevor ich jedoch zur Analyse der einzelnen Portionen schritt, überzeugte ich mich noch, ob das teilweise Lösen des Speiskobalts durch Salzsäure und chlorsaures Kalium auch auf quantitative Bestimmungen überhaupt angewandt werden konnte. Um dies zu untersuchen, musste also zunächst festgestellt werden, ob Salzsäure von obiger Concentration und bei dem oben geschilderten Verfahren ohne Einwirkung auf das feine Erzpulver ist. Es kam also darauf an zu bestimmen, ob sich

1) flüchtiges Chlorarsen und flüchtiger Chlorschwefel bildet,

2) ob im ungelösten Rückstand keine Sauerstoff- und Chlorverbindungen zurückgeblieben sind, da sonst kein Anhaltspunkt bezüglich des Gewichts der in Lösung gegangenen Substanz zu gewinnen war. Um dies zu erforschen riet mir Herr Professor Rose das fein pulverisierte Erz in einer tubulierten Retorte zuerst mit Salzsäure von obiger Concentration und dann auch unter Zugabe von chlorsaurem Kalium auf dem Wasserbade je eine halbe Stunde zu behandeln. Während des Erhitzens strömte ein langsamer Luftstrom hindurch, der das Verflüchtigte in eine mit Wasser beschickte Erlenmeyer'sche Vorlage hinüberführte. Ein Teil des vorlegten Waschwassers wurde mit SH_2 versetzt, um auf Arsen zu prüfen; es entstand aber kein Niederschlag, es war also kein Chlorarsen gebildet worden, sondern nur arsensaure Salze, die ja in warmer verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Die andere Portion des Waschwassers wurde mit schwefelfreiem Brom erhitzt und dann mit Cl_2Ba versetzt; es entstand auch hier keine Fällung; flüchtige Schwefelverbindungen waren also auch nicht gebildet worden. Schliesslich blieb noch zu untersuchen, ob im ungelösten, genügend ausgewaschenen Rückstand Chlor enthalten war. Zu diesem Zwecke wurde das Erz zunächst so oft mit heissem, ausgekochtem, destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Wasch-

wasser kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Ein Teil des getrockneten Erzpulvers wurde dann mit einem Gemenge aus reinem Salpeter und reiner Soda im Porzellantiegel geschmolzen. Die in Wasser gelöste, mit Salpetersäure angesäuerte Schmelze, wurde durch Höllensteinlösung nicht getrübt, es waren also im Rückstand keine unlöslichen Chlorverbindungen vorhanden.

Nachdem ich nun diese Voruntersuchungen beendet hatte, wurde zur Analyse der einzelnen Portionen übergegangen, und habe ich bei allen Analysen folgenden Gang eingehalten. Jede zur Analyse verwandte Portion wurde mit concentrierter, rauchender Salpetersäure aufgeschlossen, mehrere Male unter Zusatz derselben Säure zur Trockne gedampft und dann zur Ueberführung der Nitrate in schwefelsaure Salze mit concentrierter Schwefelsäure versetzt. Etwa 40—50 Tropfen concentrierter Schwefelsäure gab ich jedes Mal zur salpetersauren Auflösung des Erzes und dampfte dann 4 mal die in etwa 30 ccm Wasser aufgenommenen Salze auf dem Wasserbade ein, um möglichst alle Salpetersäure zu vertreiben. Diese Schwefelsäuremenge reichte jedoch vielfach nicht hin, um alles Wismuthsalz zu lösen, und erhielt ich denn in Folge dessen oft bei der Kieselsäure eine geringe Menge eines Niederschlags, der nur aus basischem Wismuthsalz bestand. Dieses letztere, sowie das von dem Schwefelarsen getrennte Schwefelwismuth wurden in mässig verdünnter Salpetersäure gelöst, und die mit einer genügenden Menge Schwefelsäure versetzte salpetersaure Auflösung auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der schwefelsauren Lösung fällte ich alsdann das Wismuth mittelst Schwefelwasserstoff. Das mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene, auf einem gewogenen Filter gesammelte Schwefelwismuth wurde zur Entfernung etwa beigemengten Schwefels viermal mit absolutem Alkohol und dann ebenso oft mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Hierauf verdrängte ich den Schwefel-

kohlenstoff durch absoluten Alkohol, trocknete den Niederschlag bei 110° und bestimmte dessen Gewicht.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das im Wasserbade erwärmte Filtrat der Kieselsäure wurden Arsen und Wismuth zusammen gefällt, und trennte ich hierauf in dem Gemenge beider Schwefelverbindungen das Schwefelwismuth von dem Schwefelarsen mittelst Kalihydrat. Zu dieser Trennung wurde KOH statt Schwefelkalium deshalb verwandt, damit keine allzu schwefelreiche Lösung des Arsens erhalten wurde, da letzteres mit Chlor in alkalischer Lösung oxydiert werden sollte. Nachdem das Arsen in arsensaures Salz übergeführt und dieses von Chlor und Kieselsäure befreit war, wurde in die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte, verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff in der Wärme eingeleitet. Das auf einem gewogenen Filter gesammelte Arsenpentasulfid wurde gut ausgewaschen, von beigemengtem Schwefel befreit, bei 110° getrocknet und dann gewogen.

Kobalt und Nickel wurden nach der Fällung des Eisens mit bernsteinsaurem Natrium zusammen niedergeschlagen und die gut ausgewaschenen Oxydhydrate zu Metall reduciert. Die aus dem Filtrat und Waschwasser noch gewonnenen geringen Mengen beider Metalle wurden der Hauptmenge beigefügt.

Nickel und Kobalt wurden nach der Liebig'schen Methode getrennt.

Untersucht wurden die Erze folgender Vorkommen. Die Prüfung auf ihre Homogenität hat der durch seine Arbeiten über Aetzfiguren rühmlichst bekannte Herr Baumhauer in Lüdinghausen vorgenommen, und finden sich dessen Beobachtungen in der Zeitschrift für Krystallographie im XII. Bande, Heft I niedergelegt.

1) **Schneeberg** in Sachsen.

Das mir zur Verfügung stehende Erz war teils derb, teils krystallisiert. Die Krystallfragmente zeigten ausser der

Würfelfläche noch Andeutungen eines Pentagondodekaeders. Um die Krystalle auf ihre Homogenität zu prüfen, wurden einige davon angeschliffen und geätzt. Die Aetzversuche ergaben, dass sie meist sehr inhomogen waren, und dass sie oft aus concentrischen Schalen von verschiedener Löslichkeit bestanden. Ein gleiches Verhalten, jedoch oft in weit geringerem Masse, zeigten auch angeschliffene und geätzte Stücke des derben Materials. Auf den Krystallflächen sowohl als auch auf den derben Erzstücken waren oft licht kupferrote, metallisch-glänzende Partieen zu bemerken, die entweder metallisches Wismuth oder Arsennickel sein konnten. Ferner ist hervorzuheben, dass die Krystalle und das derbe Material teilweise stark oxydiert und mit einem dicken Beschlag von Nickelblüte bedeckt waren.

Eine grössere Menge, etwa 16 Gramm des Erzes wurden ausgesucht, fein gepulvert, und von dem Pulver etwa 4 Gramm für mehrere Analysen reserviert. Von diesem Material (I) wurden 2 Analysen gemacht. Die zur ersten Analyse (a) verwandten 0,9352 Gramm Substanz ergaben: 0,0014 SiO_2; 0,2052 Ni, Co; 0,0050 Fe_2O_3; 1,4213 As_2S_5; 0,0036 Bi_2S_3; 0,0052 $PbSO_4$.

Zur zweiten Analyse (b) nahm ich 0,7738 Gramm Substanz, und erhielt: 1,1750 As_2S_5; 0,0010 SiO_2; 0,0042 $PbSO_4$; 0,0039 Bi_2S_3; 0,1695 NiCo: 0,1956 NiO; 0,0042 Fe_2O_3:

(I)	a	b	Mittel	Atomzahlen
SiO_2 =	0,14%	0,12%	0,14	
S =	0,61	0,61	0,61	
Bi =	0,31	0,41	0,36	
Pb =	0,37	0,36	0,37	
As =	73,53	73,46	73,49	0,9798
Fe =	0,37	0,38	0,37	0,0066
Ni =	21,94	19,88	21,90	0,3717
Co =		2,03		
	97,27	97,25	97,24	

R : As = 1 : 2,58.

Wie eine Betrachtung beider Analysen ergibt, fehlen bei beiden mehrere % an Hundert, und wird dieser Verlust dadurch verursacht, dass das Material stark oxydiert und mit Nickelblüte bedeckt war.

Der Rest des gepulverten Erzes (etwa 12 Gramm) wurde mit Salzsäure von obiger Concentrion und ClO_3K wie oben beschrieben behandelt, um die leichter zersetzbaren Partieen vorwiegend zu lösen. Es wurden so ungefähr 8 Gramm gereinigtes Erz (II) erhalten, das folgende Zusammensetzung besitzt.

(II) 0,7233 Gramm wurden analysiert:

Es wurden gewonnen 0,0010 SiO_2; 0,0005 $PbSO_4$; 0,0049 Fe_2O_3; 0,1830 NiO; 0,1605 Ni, Co; 1,1328 As_2S_5; 0,0015 Bi_2S_3.

SiO_2	=	0,13%	
S	=	(0,61)	
Pb	=	0,01	
Bi	=	0,16	
As	=	75,78	1,01026
Co	=	2,30	0,3761
Ni	=	19,89	
Fe	=	0,47	0,00839
		99,35	

R : As = 1 : 2,63.

Vergleicht man nun Analyse II mit I, so ergiebt sich, dass bei II der Arsengehalt um etwa 2% grösser ist als bei I. Analyse I ergiebt das Atomverhältnis R : As = 1 : 2,58, bei Analyse II verhält sich: R : As = 1 : 2,63 und es kommt darnach bei II auf ein Atomgewicht Metall mehr Arsen als bei I. Wenn man nun annimmt, dass das ursprüngliche Erz aus einem Gemenge RAs_2 und RAs_3 besteht, so wäre beim Behandeln mit ClH und ClO_3K vorwiegend RAs_2 gelöst worden. Ausserdem ergiebt die Betrachtung der Analysen, dass bei II der Wismuth- und Bleigehalt geringer

geworden ist; es sind daher ausser RAs_2 noch Wismuth und Blei und die Oxydationsprodukte des Erzes vorwiegend in Lösung gegangen.

Auch wurde der in Lösung gegangene Teil analysiert; die stark mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit SH_2 gesättigt und Wismuth und Arsen gefällt.

Es fand eine auffallende Vermehrung der schwarzen Schwefelmetalle statt, es war Wismuth vorwiegend gelöst worden.

(III) Um die Richtigkeit dieses Resultates zu prüfen, wurden die noch übrigen 8 Gramm des Erzes II nochmals wie vorher mit verdünnter Salzsäure und ClO_3K behandelt. Es wurden etwa 6 Gramm Erz von folgender Zusammensetzung erhalten: von 0,8105 Gramm Substanz erhielt ich:

0,0015 $PbSO_4$; 1,2763 As_2S_5; 0,0035 Fe_2O_3; 0,1760 Ni, Co; 0,0013 SiO_2; 0,0018 Bi_2S_3,

SiO_2	= 0,16 %	
S	= (0,61)	
Pb	= 0,12	
Bi	= 0,18	
As	= 76,19	1,0158
Ni,Co	= 21,71	0,3679
Fe	= 0,30	0,0057
	99,27	

R : As = 1 : 2,71.

Eine Vergleichung der Analyse III mit der vorhergehenden II ergiebt, dass diese etwas weniger Arsen enthält als jene. Es hat also das aus II und I gezogene Resultat sich durch Analyse III bestätigt. Auffallend ist jedoch, dass die Arsenmengen der Analysen II und III nur sehr wenig differieren, und dass beide Analysen annähernd das Atomverhältnis

$$R_2 : As_5$$

ergeben, welches auf 23,93 Ni 76,07 As erfordern würde.

Um nun zu sehen, ob etwa Arsen als solches vorhanden sei, wurde von Erz III eine abgewogene Menge in einem Stickstoffstrom erhitzt. Der Versuch führte jedoch zu keinem positiven Resultat, denn es ergab sich, dass der grösste Teil des Arsens sublimierte, welches sich teils an kältern Teilen der Röhre, in welcher das Erz erhitzt wurde, ansetzte, teils mit dem Stickstoff weiter geführt wurde. Nach 3stündigem Erhitzen waren bereits 58% As entwichen, und es ist nicht anzunehmen, dass diese ganze Menge in ungebundenem Zustand vorhanden war.

Ferner wurden Versuche angestellt, um das Verhalten des Erzes zu studieren, wenn es im Wasserstoffstrom geglüht wird. Um hierbei jede Oxydation auszuschliessen, wurde die Substanz in einer kurzen, vorn in eine Spitze ausgezogenen Röhre erhitzt. 0,7981 Gramm Substanz ergaben nach 3½stündigem, schwachen Glühen mit einer Bunsen'schen Flamme einen Glührückstand von 0,3955 Gramm. Da nun das Erz 76,18% As enthielt, so waren in dem Rückstand noch 0,2053 As = 51,9% und näherte sich somit derselbe der Zusammensetzung:

RAs.

Wurde jedoch die Substanz im Rose'schen Tiegel geröstet und dann reduciert, so konnte das Arsen fast vollständig entfernt werden, und wurde denn auch auf diese Weise annährend der Arsengehalt von Erz III wieder gefunden.

Was nun die ältern in Strassburg ausgeführten Analysen betrifft, so ist hervorzuheben, dass durch sie ein ähnliches Resultat erhalten wurde. Die Analyse des zuerst gelösten Teils lieferte das Atomverhältnis R:As = 1:2,17, bei dem letzteren fand ich R:As = 1:2,77. Der zuletzt gelöste Teil war also an Arsen reicher als der erste; bei diesem kommen auf ein Atom Metall fast zwei Atome Arsen, während letzterer sich der Zusammensetzung des Tesseralkieses

nähert. Zur Controle wurde nun damals durch direkte Versuche die Löslichkeit gleicher Mengen Speiskobalt desselben Fundortes mit derjenigen des Tesseralkieses von Skutterud in ClH und ClO_3K von gleicher Concentration verglichen, und es ergab dieser Versuch, dass der Tesseralkies erheblich schwieriger gelöst wird als Speiskobalt. Es war daher anzunehmen, dass die Verunreinigung aus Tesseralkies bestand. Auch zeigte eine nähere Betrachtung der Analysen, dass mit steigendem Arsengehalt auch eine Zunahme des Kobaltgehalts stattfand, was für die Annahme spricht, dass neben RAs_2 RAs_3 vorhanden war.

2) **Wolkenstein.**

Von diesem Vorkommen besass ich ungefähr 4 Gramm Erz; dasselbe bestand aus mehreren derben Stücken, von denen das eine einen schönen aufgewachsenen Krystall trug, der Würfel und Pentagondodekaeder in Combination zeigte. Das eine Erzstück ist von Herrn Baumhauer angeschliffen und geätzt worden und zeigte die angeschliffene und geätzte Fläche schwarze, nicht glänzende und helle, metallischglänzende Figuren von meist unbestimmter Form.

Wurde die mit etwas Wasser oder Salzsäure angefeuchtete Schlifffläche unter dem Mikroskop betrachtet, so traten die Figuren deutlicher hervor, und konnte man erkennen, dass die metallisch glänzenden Teile des Erzes aus Körpern verschiedener Farbe bestanden. Man unterschied ausser den hellern Partieen noch solche von dunklerer Farbe.

Das ganze mir zur Verfügung stehende Erz, mit Ausnahme eines kleinen Stückes, welches zurückbehalten und dann zur Analyse (b) benutzt wurde, pulverte ich und nahm von demselben 0,8192 Gramm zu einer Analyse I (a). Es wurden erhalten: 0,0158 Fe_2O_3; 0,1736 Ni, Co; 1,2053 As_2S_5; 0,1545 NiO.

Zur Wismuthbestimmung (b) wurde eine zweite Portion abgewogen: von 0,8208 Gramm Substanz erhielt ich 0,0462 Bi_2S_3; 0,0159 Fe_2O_3; 0,1846 Ni,Co.

I.

			a	b	
	S	=	0,30 %	— %	
	Bi	=	(4,58)	4,58	4,58
0,9492	As	=	71,19	—	71,19
0,3591	Ni	=	21,19	22,49	21,84
	Co	=			
0,0241	Fe	=	1,35	1,35	1,35
			98,61		

R : As = 1 : 2,4.

Der Rest des Erzpulvers wurde mit ClH und ClO_3K auf dem Wasserbade wie das Schneeberger Material behandelt. Das gereinigte Erz II besitzt folgende Zusammensetzung 0,7278 Gramm Substanz wurden analysiert und ergaben: 1,1346 As_2S_5; 0,0125 Fe_2O_3; 0,0034 Bi_2S_3; 0,1619 Ni,Co.

II.

S	=	(0,30) %	
Bi	=	0,37	
As	=	75,43	1,0573
Ni	=	22,24	0,3769
Co	=		
Fe	=	1,22	0,0217
		99,56	

R : As = 1 : 2,62.

Vergleicht man nun Analyse II mit der vorhergehenden I, so bemerkt man bei II einen geringeren Gehalt an Wismuth, dagegen eine Vermehrung des Arsengehalts. Das Wismuth wurde also fast vollständig extrahiert beim Behandeln mit ClH und ClO_3K. Die erste Analyse liefert das Atomverhältnis R : As = 1 : 2,4, die zweite R : As = 1 : 2,62.

Nimmt man nun wieder an, dass im unreinen Erz nur RAs_2 mit RAs_3 gemengt sind, so wäre neben Wismuth vorwiegend RAs_2 gelöst worden. Es ist jedoch auffallend, dass das Atomverhältnis der letzteren Analyse sich wieder dem

Verhältnis R_2As_5 nähert, und hat es den Anschein, als ob das nach dem Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und ClO_3K zurückbleibende Erzpulver die constante Zusammensetzung

$$R_2 As_5$$

zeige.

Um nun zu sehen, ob alles Wismuth etwa als solches oder in gebundenem Zustand vorhanden ist, wandte ich ein von Mc. Cay herrührendes Verfahren an, um metallisches Wismuth im Speiskobalt nachzuweisen. Etwa ¾ Gramm feines Erzpulver brachte ich mit der 10—12fachen Menge reinen Quecksilbers in einer starkwandigen Glasröhre zusammen und schüttelte beides tüchtig durch. Nach 14 Tagen etwa filtrierte ich mehrmals das Quecksilber mittelst Saugpumpe durch ein angefeuchtetes, mit einer Nadel durchlöchertes Filter, und destillierte alsdann das von den Erzteilchen befreite Amalgam aus einem Porzellanschiffchen, das in einer schwer schmelzbaren Röhre sich befand. Durch die Röhre wurde während des Erhitzens ein starker Luftstrom geleitet. Nach beendeter Destillation blieb ein geringer Rückstand von gelblicher Farbe, der beim Erhitzen sich dunkler färbte und in dem Wismuth auf nassem Wege nachgewiesen werden konnte. Jedoch war die Menge desselben zu gering, um annehmen zu können, dass alles Wismuth von dem Quecksilber aufgenommen worden ist.

Die früher in Strassburg nach einer minder zuverlässigen Methode ausgeführte Analyse lieferte 8 % Wismuth und das Atomverhältnis RAs_2 unter der Annahme, dass ein Teil des Arsens durch Wismuth vertreten wird. Wenn man jedoch bedenkt, dass die neu ausgeführte Analyse nur 4,58 % Wismuth ergab, und dass beim partiellen Lösen der Substanz vorwiegend Bi gelöst wird, so kann man wohl annehmen, dass das Wismuth nicht mit dem Metall (Co, Ni, Fe) verbunden war.

Ein wismuthhaltiger Speiskobalt ist schon von Kersten untersucht und beschrieben worden unter dem Namen „Wismuthkobalterz“. Die Analyse desselben ergab 3,96 % Bi und 78,44 % As, und besass also darnach das Erz einen bedeutenden Ueberschuss an Arsen selbst über das Verhältnis RAs_3.*)

Auch wurde ein wismuthhaltiger Speiskobalt in neuerer Zeit von Mc. Cay**) untersucht mit 0,78 % Bi, und wies derselbe nach, dass Wismuth als solches darin vorhanden ist.

3) **Markirch.**

Die Kryställchen wurden von einem Handstück, welches der städtischen Sammlung von Strassburg gehörte, ausgesucht; sie waren in Magnesit eingewachsen, durch Säure blosgelegt, zeigten die Combination Würfel mit gross ausgebildetem Oktaeder und besassen das spec. Gewicht 6,32 bei 15°. Bei mehreren Kryställchen wurde eine Fläche angeschliffen und dieselbe mit ClH und ClO_3K geätzt. Bei diesem Verfahren zerbröckelten die Kryställchen jedoch sehr leicht, wenn die Säure zu lange einwirkte; dagegen konnten auf der Schlifffläche keine Aetzfiguren bemerkt werden. Auch unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte sich die angeätzte Schlifffläche gleichmässig angegriffen und von einheitlicher Farbe. Erwiesen sich auch die Kryställchen nach der Schliff- und Aetzprobe vollkommen homogen, so muss doch hervorgehoben werden, dass beim Zerschlagen der Kryställchen in kleinere Bruchstücke (was beim Auslesen des Materials geschah) die Bruchfläche oft ein feinporöses Ansehen hatte und ein feines dunkles Metallpulver aus den Poren herausfiel. Ferner sassen oft auf den Kryställchen und um dieselben herum die halbquirlig gestellten Krystallaggregate

*) Schweigger Journal für Phys. u. Chem,

**) Inaugural-Dissertation.

des dunkleren Spathiopyrits. Mit grosser Sorgfalt wurden die Kryställchen ausgesucht und erhielt ich nur etwas über ein Gramm ausgelesenes, zur Analyse verwendbares Material. Von diesem wurde ein Teil pulverisiert, der andere Teil für eine zweite Analyse reserviert.

I. Analyse.

0,5151 Gramm Substanz wurden analysiert und ergaben: 0,0809 Ni, Co; 0,0373 Fe_2O_3; 0,8298 As_2S_5; 0,0668 NiO.

S	=	(0,51)	nach früheren Analysen.	
As	=	77,94		1,039
Ni	=	15,70	12,01	0,2661
Co	=		3,69	
Fe	=	5,07		0,090
		99,22		

Das Atomverhältnis ist nahezu R : As = 1 : 3.

Um nun eine Controle für die Richtigkeit dieser Analyse zu haben, wurde eine zweite Analyse ausgeführt, zu welcher der ganze mir noch zur Verfügung stehende Rest benutzt wurde. Da jedoch die Menge zu gering war für eine Analyse auf nassem Wege, so suchte ich das Arsen durch Sublimation und Reduktion zu entfernen und aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen.

0,5972 Gramm ergaben nach mehrmaligem Rösten und Reducieren im Wasserstoffstrom 0,4398 As. Der noch übrig bleibende Rückstand wurde gelöst und das Arsen und die Metalle auf nassem Wege bestimmt.

II. es wurden noch erhalten: 0,0570 As_2S_5 = 0,02758 As = 4,62 %.

As	=	$\frac{73,64}{4,62}$	= 78,26
Ni	=		15,05
Co	=		
Fe	=		6,69
			100,00

Es verhält sich also bei diesem Material die Anzahl der Arsen-Atome zur Anzahl der Atome der Metalle fast wie 1 : 3. Es wäre also hiernach das Material ein Tesseralkies, in dem vorwiegend Nickel und viel Eisen enthalten ist. Die früher in Strassburg ausgeführten Analysen von Material desselben Fundorts ergaben jedoch ein ganz anderes Resultat, sie lieferten das Atomverhältnis 1 : 1,9. Es kann daher nur angenommen werden, dass RAs_2 und RAs_3 an demselben Fundorte vorkommen und dass die früheren Krystalle von einer andern Stufe stammen.

Obgleich nun durch die an Schneeberger und Wolkensteiner Chloanthit angestellten Versuche zur Evidenz nachgewiesen ist, dass das sich bei der Schliff- und Aetzprobe inhomogen zeigende Erz ein mechanisches Gemenge verschiedener Körper ist, so ist damit doch noch nicht die Frage nach der Zusammensetzung des Speiskobalts definitiv zu entscheiden, zumal die Analysen des früher für reinen Speiskobalt gehaltenen Erzes von Markirch kein einheitliches Resultat liefern. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage ist erst dann möglich, wenn sich durch weitere Partialanalysen das beim Schneeberger und Wolkensteiner Material gefundene Resultat bestätigen wird, oder wenn es gelingt, Speiskobalt synthetisch und rein darzustellen. Entweder wird sich durch weitere Partialanalysen ergeben, dass der nach dem Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium bleibende Rückstand die constante Zusammensetzung

$$R_2As_5$$

hat, oder dass die letzteren Portionen sich immer mehr der Zusammensetzung des Tesseralkieses nähern. In dem letztern Fall könnte man dann annehmen, dass der Mehrgehalt an Arsen, den viele Analysen über das Verhältnis RAs_2 liefern,

durch beigemengten Tesseralkies oder metallisches Arsen hervorgebracht wird.

Was nun den andern Punkt, Speiskobalt künstlich darzustellen, betrifft, so sprechen die von mir hierüber angestellten Versuche nicht für eine Bildung auf pyrogenem Wege und demgemäss auch nicht für die Anschauung des Herrn Professor Rammelsberg, dass Speiskobalt eine Legierung der Metalle R(Co,Fe,Ni) mit Arsen sei. Denn es ergab sich beim Erhitzen eines Gemenges Arsen und Chloanthit auf hohe Temperatur, unter Luftabschluss und höherem Druck, dass das Arsen nicht mit dem Erz zusammenschmilzt, sondern sublimiert. Das zu erhitzende Gemenge befand sich in einem Rose'schen Tiegel, in den ein zweiter eingesetzt und mit geschmolzener Glasmasse luftdicht verkittet war. Wurde nun ein so präparierter Tiegel auf hohe Temperatur erhitzt, so zerriss jedesmal die Glasmasse unter lautem Krachen, und befanden sich alsdann nach dem Erkalten an der durchbrochenen Stelle, sowie an dem oberen Teil des eingesetzten Tiegels schöne Krystalle von sublimiertem Arsen. Der Rückstand war dagegen zu einem Kuchen zusammengeschmolzen, hatte eine rötliche Farbe und besitzt wahrscheinlich die Zusammetzung des Arsennickels. Auch wurde Arsenwasserstoff über erhitztes, in einer Röhre befindliches Eisenchlorid geleitet; jedoch konnte auf diese Weise auch keine krystallinische, metallisch aussehende Masse erhalten werden.